


**METHOD FOR MANUFACTURING TONER****Publication number:** JP2003255613 (A)**Publication date:** 2003-09-10**Inventor(s):** ITABASHI HITOSHI; ABE KOJI**Applicant(s):** CANON KK**Classification:****- International:** G03G9/09; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/087;  
(IPC1-7): G03G9/09; G03G9/087**- European:****Application number:** JP20020055183 20020301**Priority number(s):** JP20020055183 20020301**Also published as:** JP3984840 (B2)**Abstract of JP 2003255613 (A)****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a toner having excellent coloring power and transparency and containing a pigment finely dispersed in the toner.Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-255613

(P2003-255613A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		テーマコード* (参考)
G 0 3 G	9/09	C 0 3 G	9/08	3 6 1 2 H 0 0 0
	9/087			3 8 1
				3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-55183 (P2002-55183)

(22) 出願日 平成14年3月1日 (2002.3.1)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 板橋 仁

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 阿部 浩次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA21 AB02 AB06 CA03  
CA04 CA08 CA21 DA04 EA06

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【要約】

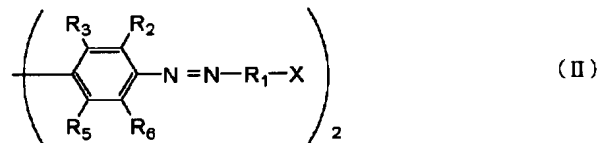
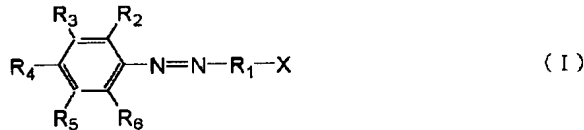
【課題】 トナー中に顔料が微分散し、着色力、透明性に優れたトナーの製造方法を提供する。

【解決手段】 特定のアゾ系顔料誘導体とアゾ顔料とを含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散させ、懸濁重合によりトナーを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともアゾ系顔料及び結着樹脂を含有するトナーの製造方法であって、上記アゾ系顔料を、下記式(I)或いは(II)に示されるアゾ系顔料誘導体により表面処理することを特徴とするトナーの製造方法。

## 【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ は、 $\beta$ -ナフトール類、アセトアセトアリリド類、ピラゾロン類の置換体、 $\text{X}$ はオリゴマー或いはポリマー、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ またはそれらの置換体、または、それら2点を結ぶ環状化合物、芳香族を含む環状化合物)

【請求項2】 該顔料誘導体の置換基 $\text{X}$ がスチレン、アクリル、エステルまたはそれらの共重合の構造を有するオリゴマーまたはポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】 上記置換基 $\text{X}$ の数平均分子量が500～100000であることを特徴とする請求項1または2に記載のトナーの製造方法。

【請求項4】 少なくとも、上記顔料誘導体とアゾ系顔料とを分散させた重合性単量体組成物を光または熱により重合反応させ、トナーを作製することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項5】 上記重合性単量体組成物を水系媒体中に分散させて懸濁重合法によりトナーを作製することを特徴とする請求項4に記載のトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像するためのトナー、またはトナージェット方式の画像形成方法におけるトナー像を形成するためのトナーの製造方法に関し、特にトナーで形成されたトナー像を転写材の如きプリントシートに加熱加圧定着させる定着方式に供されるトナーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 記録体上の電氣的或いは磁氣的潜像を顕像化するために、トナーといった検電性或いは感磁性

の微粒子を該潜像に吸着させて可視像とする画像形成方法がある。その代表的なものとしては電子写真法が挙げられ、例えば米国特許2,297,691号明細書に記載されているように、多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙などの転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧、或いは溶剤蒸気を用いてトナー画像を転写材に定着することにより、複写物を得るといったものである。

【0003】 近年、上述の技術がその印字品質の高さ、静粛性といったことからコンピューター、ワードプロセッサ等の出力手段、いわゆるプリンターに使用されるようになってきている。通常、プリンターや複写機に使用されるトナーは、主成分が樹脂及び磁性体、カーボンブラック、染料、顔料等の着色剤、及びワックス類からなる微粒子であり、通常その粒径は6～30 $\mu\text{m}$ の範囲である。トナーは、一般に熱可塑性樹脂中に染料或いは磁性体からなる着色剤を混合、溶解し、着色剤を均一に分散させた後、微粉碎、分級することにより所望の粒子径を有するトナーとして製造されている。この方法は技術として比較的安定しており、各材料、各工程の管理も比較的容易に行うことができる。

【0004】 一方、重合法によるトナーの製造方法、いわゆる懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。これらは、例えば特公昭36-10231号公報、特公昭51-14895号公報、特開昭53-177735号公報、特開昭53-17736号公報、及び特開昭53-17737号公報に記載されている。この方法は、結着樹脂、染料或いは磁性体などの着色剤、カーボンブラック、帯電制御剤、ワックスやシリコンオイルなどの離型剤等、トナー中に内包すべき物質を必要に応じて重合開始剤や分散剤とともに重合性単量体中に溶解或いは分散させて重合性組成物とし、分散安定剤を含有する水系連続相に分散装置を使用して分散させ、微粒子の分散体とし、この分散体を重合させて固化することによって所望の粒径、組成を有するトナー粒子を得るものである。この方法は粉碎工程が無いためエネルギーの節約、工程収率の向上、コスト削減といった効果が期待されるものである。

【0005】 印字品質を高める方法としては、前述のトナーの粒子径を小さくし、前述の潜像を細かく忠実に再現するための技術が盛んに検討されている。粒子径を小さくすると、単位面積あたりのトナー消費量を少なくすることが可能である一方、転写材上のトナー層厚が薄くなるために、トナー単位体積あたりの着色力を上げる必要がある。その手段としては、着色剤である染料の仕込量をアップすることが一般的であるが、さらに染料自体の着色力をアップし、OHPの透過性を向上させる

手段として、トナー内部の染料の分散性を向上させることが盛んに研究されている。

【0006】一般に染料と樹脂とをなじみやすくするために、染料の表面処理を行う必要がある。特にアゾ系の染料は、構造上極性基が多く存在するため、極性基同士の凝集力が強く作用し、良好な分散が得られにくく、表面処理が必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】粉砕トナーの場合、染料の種類により、結着樹脂組成を調整する必要があるため、染料と樹脂とのマッチングが不適切であると、良好な分散状態が得られない。

【0008】また重合トナーの場合でも染料の表面処理を行うことが多いが、多くはシランカップリング剤等による疎水化処理、或いは極性基を有するポリマーである染料分散剤を色材の表面に吸着させることで染料の凝集を防ごうとしている。

【0009】しかし、このような染料分散剤を用いる場合には、ある程度の分散状態は得られるが、乾燥、成型、重合反応等の後工程における染料の再凝集、特に水系での重合法トナーの製造方法においては、染料表面の極性基の存在により、トナー表面への染料の浮きだしが生じ、帯電性や環境安定性に問題を生じる場合がある。

【0010】従って本発明は、上記の問題点を解決したトナーの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】即ち、本発明の目的は、トナー中の染料を微分散させ、着色力、透明性に優れたトナーの製造方法を提供することにある。

【0012】また本発明の目的は、トナーの着色力が大きくなることにより色再現性、透明性を損なうことなくトナーへの染料添加量を少量にすることができるトナーの製造法を提供することにある。

【0013】また本発明の目的は、水系の重合トナーの製造方法において、トナー表面に着色剤の浮きだしがなく、帯電性や環境安定性に優れたトナーの製造方法を提供することにある。

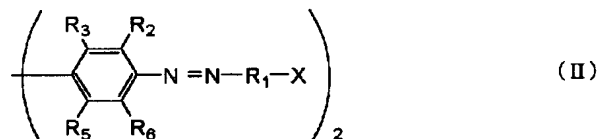
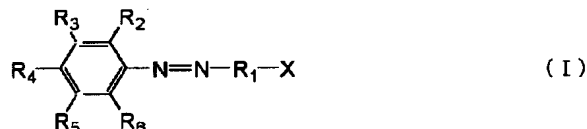
【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的は、以下の本発明によって達成することができる。

【0015】即ち、本発明は、少なくともアゾ系染料及び結着樹脂を含有するトナーの製造方法であって、上記アゾ系染料を、下記式(I)或いは(II)に示されるアゾ系染料誘導体により、表面処理することを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0016】

【化2】



【0017】上記式中、 $\text{R}_1$ は、 $\beta$ -ナフトール類、アセトアセトアリリド類、ピラズロン類の置換体、 $\text{X}$ はオリゴマー或いはポリマー、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ またはそれらの置換体、または、それら2点を結ぶ環状化合物、芳香族を含む環状化合物である。

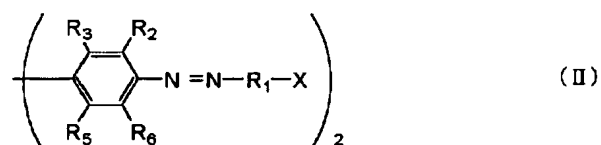
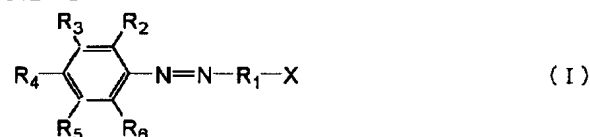
【0018】本発明に用いられる染料誘導体の特徴は、着色剤であるアゾ系染料に吸着するアゾ系色素の分子骨格と、溶媒及び結着樹脂に親和性のあるオリゴマー或いはポリマーとが共有結合で結合していることである。また、当該染料誘導体中の上記置換基 $\text{X}$ が染料分散工程で使用される溶媒及び結着樹脂との親和性を持ち、該溶媒中及び該樹脂中で解離することがなく安定に存在可能なことである。よって、かかる染料誘導体を用いて表面処理したアゾ系染料は、良好に樹脂中に分散することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明においては、下記式(I)或いは(II)に示されるアゾ系染料誘導体によりアゾ系染料を表面処理することに特徴を有する。

【0020】

【化3】



【0021】上記式中、 $\text{R}_1$ は、 $\beta$ -ナフトール類、アセトアセトアリリド類、ピラズロン類の置換体、 $\text{X}$ はオリゴマー或いはポリマー、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ またはそれらの置換体、または、それら2点を結ぶ環状化合物、芳香族を含む環状化合物である。

【0022】上記式(I)、(II)の置換基Xとしては、公知のオリゴマーまたはポリマーの置換基が可能であるが、特にスチレン、アクリル、エステルまたはそれらの共重合の構造を有するオリゴマーまたはポリマーが有効であり、顔料分散工程で使用される結着樹脂や溶媒、重合性単量体との親和性に優れていることが必要である。例えば、スチレン系ではポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等、アクリル系ではポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等、エステル系ではポリエステル類、またはそれぞれの共重合体が挙げられる。

【0023】また、置換基Xの数平均分子量は顔料分散工程で 사용되는溶媒に溶解する500~30000が好ましく、分子量分布はシャープであることが好ましい。

【0024】本発明のトナーの製造方法としては、従来の粉砕法や重合法を用いることができ、製造工程においてアゾ系顔料の表面処理方法を行う。また、トナーの製造に用いる原材料としては、アゾ系顔料を表面処理するための顔料誘導体を加える以外は公知の材料を用いることができる。

【0025】本発明において粉砕法によりトナーを製造する場合、本発明にかかる顔料誘導体とアゾ系顔料とを結着樹脂や他の添加剤とともに混合し、熱及び機械的剪断力により熔融混練し分散させる、粉砕分級工程を経てトナー粒子とする。一方、水系の重合法トナー、特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、重合性単量体組成物中に本発明にかかる顔料誘導体及び必要に応じて他の結着樹脂を溶かし込み、攪拌しながらアゾ系顔料粉末を徐々に加え十分に重合性単量体になじませる。さらにボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミル等の分散機により機械的剪断力を加えることで得られた顔料分散ペーストを重合開始剤とともに、トナー粒子を分散させる分散剤を含有する水系溶媒中に添加し、光や熱により重合反応させてトナー粒子を得ることができる。尚、いずれの場合にも、必要に応じて溶媒を用いることができる。

【0026】本発明に用いられるアゾ系顔料としては、公知のアゾ系顔料が利用できる。例えば、C. I. ピグメントレッド2、3、5、17、22、112、245、25、146、150、170、185、208、144、166、38、41、48:2、53:1、57:1、C. I. ピグメントイエロー1、3、10、17、74、81、93、94、95、97、98、154、166、167、C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、36、等が挙げられる。

【0027】本発明において用いることのできる溶媒としては、主として置換基Xとの親和性から決められるものである。具体的には、例えば水、メチルアルコール、

エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサンテトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄・窒素含有有機化合物類等から選ばれる。またこれらの溶媒を2種類以上混合して用いることもできる。

【0028】本発明に用いることのできる重合性単量体は、付加重合系或いは縮合重合系単量体である。好ましくは、付加重合系単量体である。具体的にはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロ

ルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などを挙げることができる。

【0029】また、本発明に用いられる結着樹脂は主として置換基Xとの親和性から決められるものである。例えば、スチレン系ではポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等、アクリル系ではポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等、エステル系ではポリエステル類、またはそれぞれの共重合体が挙げられる。

【0030】本発明において、アゾ系顔料の添加量は、粉碎法の場合には結着樹脂、重合法の場合には重合性単量体及び他の結着樹脂100質量部当たり3~20質量部添加することが好ましい。

【0031】また、顔料誘導体の添加量は、アゾ系顔料100質量部当たり3~50質量部添加することが好ましい。

【0032】本発明において重合法によりトナーを製造する際に用いる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を挙げることができる。具体的には、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、ジメチル-2, 2-アゾビスイソブチレート、4, 4-アゾビス-4-シアノバレリル酸、2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過氧化物；アルカリ金属、金属水酸化物、グリニャール試薬等の求核試薬、プロトン酸、ハロゲン化金属、安定カルボニウムイオン等が挙げられる。重合開始剤の濃度は重合性単量体に対して0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0033】また、重合法でトナーを製造する際に用いる連鎖移動剤としては、公知の連鎖移動剤を挙げることができる。

【0034】さらに本発明では様々な特性付与を目的として、以下に示すようなトナーの添加剤を用いることもできる。

【0035】トナーの摩擦帯電特性を安定化するために、トナー粒子に荷電制御剤を含有させても良い。この場合、トナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。トナー粒子

の作製に重合法を用いる場合には、重合阻害性がない荷電制御剤が特に好ましい。具体的には、ネガ系制御剤としては、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の金属化合物；スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリウムスアレール等が好ましい。ポジ系制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましい。これら荷電制御剤は、粉碎法であれば結着樹脂、重合法であれば重合性単量体及び必要に応じて添加される他の結着樹脂100質量部に対し0.5乃至10質量部添加することが好ましい。

【0036】流動性付与剤としては、金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン等)が好適に用いられる。これらは疎水化処理を行ったものがより好ましい。研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、窒化物(窒化ケイ素等)、炭化物(炭化ケイ素等)、金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等)が好適に用いられる。滑剤としては、フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等)、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等)が好適に用いられる。荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等)、カーボンブラック等が好適に用いられる。

【0037】これらの添加剤は、トナー粒子100質量部に対し0.1乃至10質量部用いられ、好ましくは0.1乃至5質量部が用いられる。これらの添加剤は、単独で使用しても良いし、複数を併用しても良い。

【0038】本発明のトナーは一成分系現像剤として用いることもできるし、キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることもできる。

【0039】本発明で使用する各種の測定方法について、以下にまとめて説明する。

【0040】＜分子量分布＞本発明にかかる樹脂成分の分子量分布は、GPC測定装置(HLC-8120GPC、東ソー社製)を用いて、下記の測定条件で測定した。

カラム：TSK gel HM-M(6.0mm $\phi$ ×15cm)の2連

温度：40℃

流速：0.6ml/min

検出器：RI

サンプル濃度：0.1%の試料を10 $\mu$ l

【0041】サンプル調製は、測定対象の試料をテトラヒドロフラン(THF)中に入れ、数時間放置した後、十分に振とうし(試料の合一体がなくなるまで)、さらに12時間静置して行なう。そして、サンプル処理フィ

ルター（ボアサイズ0.45 $\mu$ m）を通過させたものをGPC測定用試料とする。検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0042】＜摩擦帯電量の測定方法＞トナーとキャリアを現像剤化するとき適当な混合量（2～15質量％）となるように混合し、ターブラミキサーで180秒混合する。この混合粉体（現像剤）を底部に635メッシュの導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の重量差と容器に接続されたコンデンサーに蓄積された電位から摩擦帯電量を求める。この際、吸引圧を250mmHgとする。この方法によって、摩擦帯電量を下記式を用いて算出する。

【0043】

$$Q(\mu\text{C/g}) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

$W_1$ ：吸引前の質量

$W_2$ ：吸引後の質量

$C$ ：コンデンサーの容量

$V$ ：コンデンサーに蓄積された電位

【0044】＜トナー粒径測定＞電解質溶液100～150mlに界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml添加し、これに測定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で1～3分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザーにより100 $\mu$ mのアパーチャーを用いて体積を基準として2～40 $\mu$ mの粒度分布等を測定し、個数平均粒径、重量平均粒径を算出するものとする。

【0045】

【実施例】以下に本発明を実施例をもって説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中で使用する部はすべて質量部を示す。

【0046】（実施例1）

＜顔料誘導体の製造例1＞以下に示す方法によりアゾ系顔料（C. I. ピグメントイエロー17）のスチレン誘導体の合成を行った。

【0047】（1）C. I. ピグメントイエロー17の脱メチル化

300mlの反応容器に顔料（C. I. ピグメントイエロー17）10.0g、 $\text{AlBr}_3$ を8.6g、ベンゼ

＜トナーの作製例1＞

樹脂（1）	100部
顔料誘導体A	4部
モノアゾイエロー（C. I. ピグメントイエロー74）	6部
クロム錯体（荷電制御剤）	4部

【0053】上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃で設定した二軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を作製した。更に、上記で得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業製 エルボジェ

ン150mlを仕込み、30時間加熱還流させた。反応液を氷水中にあげ、析出結晶を濾過した。結晶をアンモニア水で洗浄し、水洗乾燥して、9.4gのオレンジ色結晶Bを得た。得られた結晶をIR分析したところ、OH基の吸収がみられ、脱メチル反応が進んでいることが確認された

【0048】（2）スチレン／アクリル酸共重合体の付加反応

反応容器にスチレン／アクリル酸共重合体（共重合比：7／3、 $M_n=5700$ 、 $M_w=7400$ ）4.0g、トルエン40ml、塩化チオニル12mlを仕込み、次いでピリジン0.2mlを滴下し、10時間還流を行った。反応物はエバポレータにより濃縮し、酸塩素化されたポリマーCを得た。

【0049】次いで上記結晶Bを4.0g、ニトロベンゼン80ml、塩化アルミニウム8.0gを反応容器に仕込み、室温で4時間攪拌した後、上記ポリマーC25.0gを添加し、室温で6時間攪拌した。反応物をTHF100mlで希釈した後、2リットルのメタノール中に滴下し、再沈精製を行った。さらにメタノールで洗浄濾過を繰り返し、室温で12時間減圧乾燥を行い、目的の顔料誘導体Aを得た。

【0050】＜顔料誘導体の製造例2＞C. I. ピグメントイエロー17をC. I. ピグメントイエロー74に変える以外は顔料誘導体の製造例1と同様に合成を行い、顔料誘導体Bを得た。

【0051】＜樹脂（1）の製造＞スチレン60部、n-ブチルアクリレート25部、マレイン酸モノブチル15部、ジビニルベンゼン0.5部、ベンゾイルパーオキサイド1.2部を混合して溶液1を作製し、水170部にポリビニルアルコール部分ケン化物0.12部を溶解したものを溶液2とする。このようにして得られた溶液1と2を激しく攪拌して懸濁分散液を調整した。次に、水300部を入れ窒素置換した反応器に、上記で得られた懸濁分散液を添加し、反応温度75℃で8時間懸濁重合反応させた。反応終了後、水洗し、脱水乾燥して樹脂（1）を得た。

【0052】

ット分級機）を用いて、超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去してイエロー色の樹脂微粉体を得た。

【0054】＜作製したトナーの評価＞得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径7.8 $\mu$ mを有していた。トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、ポリエステル樹脂層には約50nm～70

nmの顔料粒子が均一に微分散されていることが確認された。

【0055】得られたトナー100部に対して、BET法による比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.8部を外添した。このトナー7部に対し、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆した、粒径 $45\mu\text{m}$ のフェライトキャリア93部を混合し、現像剤とした。

【0056】得られた現像剤0.1gをブローオフ法により帯電量を測定したところ、 $-20.5\mu\text{C}/\text{g}$ であった。この現像剤を用いてキャノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を用いて画像出しを行った。現像(実施例2)

#### <顔料ペーストの作製例1>

スチレンモノマー	340部
顔料誘導体A	4部
モノアゾイエロー(C. I. ピグメントイエロー74)	20部

を容器中でよくプレミックスした後に、それを $20^\circ\text{C}$ 以下に保ったままビーズミルで約5時間分散し、顔料分散ペーストaを作製した。得られた顔料分散ペーストaをガラス板上にワイヤーバーを用いて均一に塗布し、自然乾燥した後、光沢値を測定したところ107であり、良好な平滑性を示した。また、アルミ箔上に同様に塗布したものをSEM観察したところ、粒径は約 $50\text{nm}$ ~ $100\text{nm}$ であり、顔料が細かく均一に分散されていること

顔料分散ペーストa	182部
2-エチルヘキシルアクリレート	30部
パラフィンワックス(m. p. $75^\circ\text{C}$ )	60部
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体	5部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	3部

これらを $60^\circ\text{C}$ に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに $60^\circ\text{C}$ に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0059】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した分散媒に、上記単量体組成物を投入した。 $60^\circ\text{C}$ で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて10000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ $60^\circ\text{C}$ で3時間反応させた後、 $80^\circ\text{C}$ で10時間重合させた。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、塩酸を加えて、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過・水洗乾燥することにより、重合トナーを得た。

【0060】<作製したトナーの評価>得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径 $7.6\mu\text{m}$ を有していた。トナー表面を電子走査型顕微鏡(SEM)により観察したところ、顔料粒子は観察されなかった。さらに、実施例1と同様に粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とす

条件は温度 $25^\circ\text{C}$ /湿度60%RHの環境下で現像コントラスト300Vで行なった。得られた画像はトナー載り量も適当であって、濃度も高く、細線の再現性も良好で、高品質な画像が得られた。本評価を、低温低湿( $15^\circ\text{C}/15\%$ )、高温高湿( $30^\circ\text{C}/75\%$ )でも行ったところ、いずれもカブリの発生もなく、濃度変化も少なく、トナーが良好な帯電特性を示していることがわかった。また、OHPシートに同様に画像出しを行い、OHPにて投影してみたところ、透明性の高いイエロー色の投影画像が得られた。

【0057】

がわかった。

【0058】<トナーの作製例2>イオン交換水710部に0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450部を投入し、 $60^\circ\text{C}$ に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて11000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $\text{CaCl}_2$ 水溶液70部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。

る表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、カプセル構造が確認された。また、スチレン-アクリル樹脂層には約 $50\text{nm}$ ~ $100\text{nm}$ の顔料粒子が均一に微分散されていることが確認された。

【0061】実施例1と同様に現像剤を作製し、得られた現像剤0.1gをブローオフ法により実施例1と同様に帯電量を測定したところ、 $-16.9\mu\text{C}/\text{g}$ であった。この現像剤を用いてキャノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を用いて実施例1と同様に画像出しを行った。現像条件は温度 $25^\circ\text{C}$ /湿度60%RHの環境下で現像コントラスト300Vで行なった。得られた画像はトナー載り量も適当であって、濃度も高く、細線の再現性も良好で、高品質な画像が得られた。本評価を、低温低湿( $15^\circ\text{C}/15\%$ )、高温高湿( $30^\circ\text{C}/75\%$ )でも行ったところ、いずれもカブリの発生もなく、濃度変化も少なく、トナーが良好な帯電特性を示していることがわかった。また、OHPシートに同様に画像出しを行い、OHPにて投影してみたところ、透明性の高いイエロー色の投影画像が得られた。

【0062】



## (実施例3)

## &lt;顔料ペーストの作製例2&gt;

スチレンモノマー	320部
n-ブチルアクリレート	80部
顔料誘導体B	4部
ジスアゾイエロー(C, I, ピグメントイエロー17)	20部

を容器中でよくプレミクスした後に、それを20℃以下に保ったままビーズミルで約5時間分散し、顔料分散ペーストbを作製した。

【0063】得られた顔料分散ペーストbをガラス板上にワイヤーバーを用いて均一に塗布し、自然乾燥した後、光沢値を測定したところ110であり、良好な平滑

顔料分散ペーストb	212部
パラフィンワックス(m. p. 75℃)	60部
スチレン-メタクリル酸共重合体(95:5, Mw5万)	5部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	3部

これらを60℃に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに60℃に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0065】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した分散媒に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて10000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃で1時間反応させた後、80℃で12時間反応させた。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、塩酸を加えて、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、汙過・水洗乾燥することにより、重合トナーを得た。

【0066】<作製したトナーの評価>得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径8.5 $\mu\text{m}$ を有していた。実施例2と同様にトナー表面をSEMにより観察したところ、実施例2と同様に顔料粒子は観察されなかった。さらに、実施例2と同

(比較例1)

## &lt;顔料ペーストの作製例3&gt;

スチレンモノマー	320部
n-ブチルアクリレート	80部
ジスアゾイエロー(C, I, ピグメントイエロー17)	20部

を容器中でよくプレミクスした後に、それを20℃以下に保ったままビーズミルで約5時間分散し、顔料分散ペーストcを作製した。

【0069】得られた顔料分散ペーストcをガラス板上に実施例2と同様に塗布し、光沢値を測定したところ68となり平滑性が得られなかった。また、実施例2と同

顔料分散ペーストc	212部
パラフィンワックス(m. p. 75℃)	60部
スチレン-メタクリル酸共重合体(95:5, Mw5万)	5部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	3部

これらを60℃に加温し、溶解・分散して単量体混合物

性を示した。また、アルミ箔上に同様に塗布したものをSEM観察したところ、粒径は約60nm~80nmであり、顔料が細かく均一に分散されていることがわかった。

【0064】<トナーの作製例3>トナーの作製例2と同様に $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。

様に粒子の断面をTEMにより観察したところ、実施例2と同様のカプセル構造が確認され、スチレン-アクリル樹脂層には約60nm~100nmの顔料粒子が均一に微分散されていることが確認された。

【0067】実施例1と同様に現像剤を作製したところ、帯電量は-21.2 $\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を用いてキヤノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を用いて実施例1と同様の画像出しを行った。得られた画像はトナー載り量も適当であって、濃度も高く、細線の再現性も良好で、高品質な画像が得られた。本評価を、低温低湿(15℃/15%)、高温高湿(30℃/75%)でも行ったところ、いずれもカブリの発生もなく、濃度変化も少なく、トナーが良好な帯電特性を示していることがわかった。また、OHPシートに同様に画像出しを行い、OHPにて投影してみたところ、透明性の高いイエローダ色の投影画像が得られた。

【0068】

様にアルミ箔上に塗布したものをSEM観察したところ、粒径は200nm程度の粗粒が多くみられ、顔料の凝集による粒度分布のばらつきが顕著であった。

【0070】<トナーの作製例4>トナーの作製例2と同様に $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。

とした。さらに実施例2と同様に開始剤を加え、造粒お

および重合、洗浄、乾燥を経て、重合トナーを得た。

【0071】＜作製したトナーの評価＞得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径 $8.2\mu\text{m}$ を有していた。実施例2と同様にトナー表面をSEMにより観察したところ、実施例2と同様に顔料粒子は観察されなかった。さらに、実施例2と同様に粒子の断面をTEMにより観察したところ、実施例2と同様のカプセル構造が確認され、スチレン-アクリル樹脂層には $100\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の顔料粒子が分散されていた。また、ワックスとスチレンアクリル樹脂との界面に顔料粒子が多く堆積していることが観察された。

【0072】実施例1と同様に現像剤を作製したところ、

（比較例2）

＜トナーの作製例5＞

樹脂（1）

100部

モノアゾイエロー（C. I. ピグメントイエロー74）

6部

クロム錯体（荷電制御剤）

4部

上記材料をトナー作製例1と同様に混練、粉碎、分級を行い、イエロー色の樹脂微粉体を得た。

【0074】＜作製したトナーの評価＞得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径 $7.7\mu\text{m}$ を有していた。実施例1と同様に粒子の断面をTEMにより観察したところ、スチレン-*n*-ブチルメタクリレート樹脂層には約 $55\text{nm}\sim 180\text{nm}$ の顔料粒子が若干凝集気味に存在していることがわかった。

【0075】実施例1と同様に現像剤を作製したところ、帯電量は $-15.7\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤

ろ、帯電量は $-22.0\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を用いてキヤノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を用いて実施例21と同様の画像出しを行った。得られた画像はトナー載り量も適当であり、細線の再現性も良好であり、低温低湿（ $15^\circ\text{C}/15\%$ ）、高温高湿（ $30^\circ\text{C}/75\%$ ）環境下でも行ったところ、いずれもカブリの発生もなく、トナーが良好な帯電特性を示していることがわかった。しかし、OHPシートに同様に画像出しを行い、OHPにて投影してみたところ、実施例3に比べ透明性にわずかに劣る投影画像となり、彩度も実施例3ほど得られなかった。

【0073】

を用いてキヤノン製フルカラー複写機CLC-500改造機を用いて実施例1と同様に、OHPシート上への画像出しをしたところ、実施例1に比べ透明性にわずかに劣るイエロー色の投影画像が得られた。

【0076】

【発明の効果】本発明においては、トナー中に顔料を微分散させ、着色力、透明性に優れたトナーを提供することができ、特に、水系の重合トナーにおいて、トナー表面に着色剤の浮きだしがなく、帯電性や環境安定性に優れたトナーを提供することが可能となる。

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

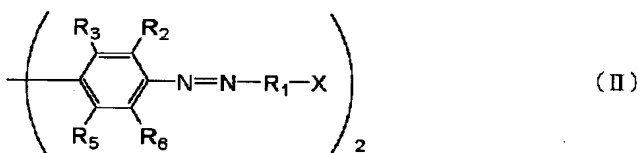
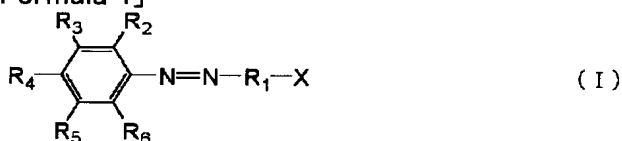
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a toner which is a manufacturing method of a toner which contains azo pigment and binding resin at least, and is characterized by carrying out the surface treatment of the above-mentioned azo pigment with an azo pigment derivative shown in following formula (I) or (II).

[Formula 1]



the inside of a formula, and  $\text{R}_1$  — beta naphthols and aceto aceto ARIRIDO. Oligomer or polymer,  $\text{R}_2 - \text{R}_6$  the substitution product of pyrazolones, and  $\text{X} - \text{CH}_3, -\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{Cl}, -\text{OCH}_3, -\text{CONH}_2, -\text{SO}_2\text{NHCH}_3, -\text{COOC}_4\text{H}_9, -\text{CF}_3, -\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , those substitution products or the ring compound to which these two points are connected, and ring compound containing aromatic series

[Claim 2]A manufacturing method of the toner according to claim 1, wherein the substituent X of this paints derivative is oligomer or polymer which has the structure of styrene, an acrylic, ester, or those copolymerization.

[Claim 3]A manufacturing method of the toner according to claim 1 or 2, wherein number average molecular weights of the above-mentioned substituent X are 500–100000.

[Claim 4]A manufacturing method of the toner according to any one of claims 1 to 3 carrying out the polymerization reaction of the polymerization nature monomer composition which distributed the above-mentioned paints derivative and azo pigment with light or heat at least, and producing a toner.

[Claim 5]A manufacturing method of the toner according to claim 4 distributing the above-mentioned polymerization nature monomer composition in a drainage system medium, and producing a toner with a suspension polymerization method.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]A toner for this invention to develop an electrostatic charge image in electro photography and the image formation method like electrostatic printing. Or it is related with the manufacturing method of the toner with which the fixing method which makes the print sheet like a transfer material carry out heat pressing fixing of the toner image formed especially with the toner is presented about the manufacturing method of the toner for forming the toner image in the image formation method of a toner jet method.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to develop the electric or magnetic latent image on a recording body, there is an image formation method which the particles of electroscopic nature called a toner or magnetosensitive temperament are made to stick to this latent image, and is made into a visible image. Many methods are known as a xerography is mentioned as the typical thing, for example, it writes in the U.S. Pat. No. 2,297,691 item specification. In this xerography, generally use a photoconductivity substance and an electric latent image is formed on a photo conductor by various means. Subsequently, after developing this latent image using a toner, forming a toner image and transferring this toner image to transfer materials, such as paper, if needed, it is said by fixing a toner image to a transfer material using heating, application of pressure, or solvent vapor that a copy is obtained.

[0003]In recent years, since above-mentioned art called it the height of the print quality, and silence, it is used for the output means of a computer, a word processor, etc., and what is called a printer. Usually, the toners used for a printer or a copying machine are particles which the main ingredients become from colorant, such as resin and a magnetic body, carbon black, a color, and paints, and waxes.

Usually, the range of the particle diameter is 6-30 micrometers.

The toner is manufactured by pulverizing and classifying as a toner which has desired particle diameter, after mixing and fusing in thermoplastics the colorant which consists of dyes and pigments or a magnetic body generally and distributing colorant uniformly. This method is comparatively stable as art, and each material and management of each process can also be performed comparatively easily.

[0004]On the other hand, the manufacturing method of the toner by the polymerizing method and the manufacturing method of the toner what is called by a suspension polymerization method are proposed. These are indicated, for example to JP,36-10231,B, JP,51-14895,B, JP,53-177735,A, JP,53-17736,A, and JP,53-17737,A. This method Colorant, such as binding resin, dyes and pigments, or a magnetic body, carbon black, Accept necessity, and with a polymerization initiator and a dispersing agent, into a polymerization nature monomer, make it dissolve or distribute and release agents, such as a charge controlling agent, a wax, and silicone oil, etc. use as a polymerization nature constituent the substance which should be included in a toner, The drainage system continuous phase containing dispersion stabilizer is distributed using a dispersion device, it is considered as the dispersing element of particles, and the particle toner which has desired particle diameter and a presentation is obtained by polymerizing this

dispersing element and solidifying. In order that this method may not have a grinding process, effects, such as saving of energy, improvement in a process yield, and cost reduction, are expected.

[0005]As a method of raising print quality, the particle diameter of the above-mentioned toner is made small, and the art for reproducing the above-mentioned latent image faithfully finely is examined briskly. Since the toner layer thickness on a transfer material becomes thin while it is possible to lessen toner consumption per unit area, if particle diameter is made small, it is necessary to raise the tinting strength per toner unit volume. Although it is common to raise the charge of the dyes and pigments which are colorant as the means, the tinting strength of the dyes and pigments itself is raised further, and raising the dispersibility of the dyes and pigments inside a toner is briskly studied as a means which raises the permeability of OHP.

[0006]In order to make it easy to get used in dyes and pigments and resin generally, it is necessary to perform the surface treatment of dyes and pigments. Since many structure germinal pole nature groups exist, the cohesive force of polar groups acts strongly, good distribution is hard to be obtained, and especially azo paints need a surface treatment.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Since it is necessary to adjust a binding resin presentation with the kind of dyes and pigments in the case of pulverized toner, a good dispersion state is not acquired as matching with dyes and pigments and resin is unsuitable.

[0008]Also in the case of polymerization toner, the surface treatment of dyes and pigments is performed in many cases, but many are trying to prevent condensation of paints by making the pigment agent which is polymer which has the hydrophobing processing by a silane coupling agent etc., or a polar group adsorb on the surface of a color material.

[0009]However, when using such a pigment agent, a certain amount of dispersion state is acquired, but. In the manufacturing method of re-condensation of the paints in post processes, such as desiccation, molding, and a polymerization reaction, especially the polymerization process toner in a drainage system, by existence of the polar group on the surface of paints, the float broth of the paints to a toner surface may arise, and a problem may be produced in electrostatic property or environmental stability.

[0010]Therefore, an object of this invention is to provide the manufacturing method of the toner which solved the above-mentioned problem.

[0011]That is, the purpose of this invention carries out micro-disperse of the paints in a toner, and there is in providing the manufacturing method of the toner excellent in tinting strength and transparency.

[0012]The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the toner which can make the paints addition to a toner a small quantity without spoiling color reproduction nature and transparency when the tinting strength of a toner becomes large.

[0013]In the manufacturing method of the polymerization toner of a drainage system, the purpose of this invention does not have a float broth of colorant in a toner surface, and there is in providing the manufacturing method of the toner excellent in electrostatic property or environmental stability.

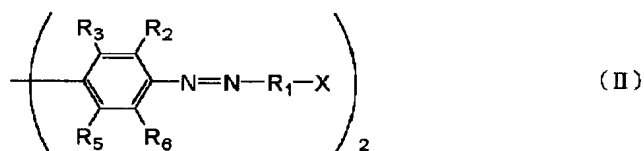
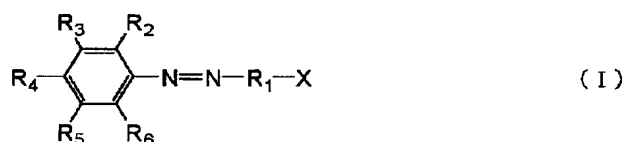
[0014]

[Means for Solving the Problem and its Function]The following this inventions can attain the above-mentioned purpose.

[0015]That is, this invention is a manufacturing method of a toner which contains azo pigment and binding resin at least, and relates to a manufacturing method of a toner carrying out the surface treatment of the above-mentioned azo pigment with an azo pigment derivative shown in following formula (I) or (II).

[0016]

[Formula 2]



[0017]  $R_1$  among the above-mentioned formula beta naphthols and aceto aceto ARIRIDO.

Oligomer or polymer,  $R_2 - R_6$  the substitution product of pyrazolones, and  $X -CH_3, -NO_2, -SO_3H, -Cl, -OCH_3, -$  They are  $CONH_2, -SO_2NHCH_3, -COOC_4H_9, -CF_3, -CONHC_6H_5$ , those substitution products or a ring compound to which these two points are connected, and a ring compound containing aromatic series.

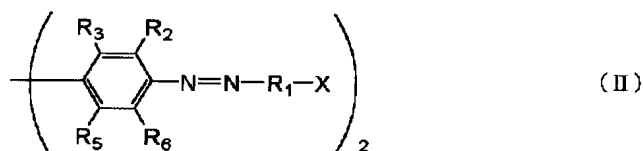
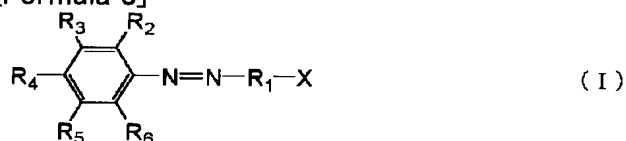
[0018] The feature of the paints derivative used for this invention is that the molecular skeleton of the azo dye which sticks to azo pigment which is colorant, and oligomer or polymer which has compatibility in a solvent and binding resin has joined together by the covalent bond. It is the above-mentioned substituent  $X$  of the paints derivation inside of the body concerned being able to have compatibility with the solvent and binding resin which are used at a pigment dispersion process, being unable to dissociate in this solvent and this resin, and being able to exist stably. Therefore, the azo pigment which carried out the surface treatment using this paints derivative can be distributed in resin good.

[0019]

[Embodiment of the Invention] In this invention, it has the feature to carry out the surface treatment of the azo pigment with the azo pigment derivative shown in following formula (I) or (II).

[0020]

[Formula 3]



[0021]  $R_1$  among the above-mentioned formula beta naphthols and aceto aceto ARIRIDO.

Oligomer or polymer,  $R_2 - R_6$  the substitution product of pyrazolones, and  $X -CH_3, -NO_2, -SO_3H, -Cl, -OCH_3, -$  They are  $CONH_2, -SO_2NHCH_3, -COOC_4H_9, -CF_3, -CONHC_6H_5$ , those substitution products or a ring compound to which these two points are connected, and a ring compound containing aromatic series.

[0022] Although the substituent of publicly known oligomer or polymer is possible as the substituent  $X$  of the above-mentioned formula (I) and (II), Oligomer or polymer which has the structure of styrene, an acrylic, ester, or those copolymerization especially is effective, and it is required to excel in compatibility with binding resin, solvent, and polymerization nature monomer which are used at a pigment dispersion process. For example, by a styrene system, polyester or each copolymer is mentioned by ester systems, such as polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylate, and polymethacrylate, according to acrylic, such as polystyrene and Polly alpha-

methylstyrene.

[0023]As for a number average molecular weight of the substituent X, 500-30000 which are dissolved in a solvent used at a pigment dispersion process are preferred, and molecular weight distribution of a sharp thing is preferred.

[0024]As a manufacturing method of a toner of this invention, conventional pulverizing method and the polymerizing method can be used and a surface treatment method of azo pigment is performed in a manufacturing process. As raw material used for manufacture of a toner, a publicly known material can be used except adding a paints derivative for carrying out the surface treatment of the azo pigment.

[0025]When manufacturing a toner with pulverizing method in this invention, it is considered as particle toner through a grinding classification process which mixes a paints derivative and azo pigment concerning this invention with binding resin and other additive agents, carries out melt kneading by heat and mechanical shearing force, and is distributed. On the other hand, melting and agitating other binding resin [ a paints derivative and if needed ] concerning this invention in a polymerization nature monomer composition, you add azo pigment powder gradually and make it fully adapt oneself to a polymerization nature monomer, in manufacturing a toner with polymerization process toner of a drainage system, especially a suspension polymerization method. A pigment dispersion paste obtained by furthermore applying mechanical shearing force with dispersion machines, such as a ball mill, a paint shaker, dissolver, attritor, a sand mill, and a high speed mill, with a polymerization initiator. It can add in a drainage system solvent containing a dispersing agent which distributes particle toner, a polymerization reaction can be carried out with light or heat, and particle toner can be obtained. In any case, a solvent can be used if needed.

[0026]Publicly known azo pigment can be used as azo pigment used for this invention. For example, C. The I. pigment red 2, 3, 5, 17, 22, 112, 245, 25, 146, 150, 170, 185, 208, 144, 166, 38, 41, 48:2, 53:1, and 57:1, the C.I. pigment yellow 1, 3, 10, 17, 74, 81, 93, and 94, 95, 97, 98, 154, 166, 167, the C.I. pigment oranges 5, 13, 16, and 36, etc. are mentioned.

[0027]As a solvent which can be used in this invention, it is decided mainly from compatibility with the substituent X. Specifically, for example Water, methyl alcohol, ethyl alcohol, denaturation ethyl alcohol, Isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, tert-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-amyl alcohol, Alcohols, such as 3-pentanol, octyl alcohol, benzyl alcohol, and cyclohexanol; Methyl cellosolve, Ether alcohol, such as cellosolve, isopropyl cellosolve, butyl cellosolve, and diethylene-glycol monobutyl ether; Acetone, Ketone, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Ethyl acetate, Ester species, such as butyl acetate, ethyl propionate, and a cellosolve acetate; Hexane, Hydrocarbon, such as octane, petroleum ether, cyclohexane, benzene, toluene, and xylene; A carbon tetrachloride, Halogenated hydrocarbon, such as trichloroethylene and tetrabromoethane; Ethyl ether, Acids, such as acetals; formic acid, such as ether; methylals, such as dimethylglycol and a trioxane tetrahydrofuran, and a diethyl acetal, acetic acid, and propionic acid; A nitropropene, nitrobenzene, dimethylamine, It is chosen out of sulfur and nitrogen content organic compounds, such as monoethanolamine, pyridine, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide. Two or more kinds can be mixed and these solvents can also be used.

[0028]A polymerization nature monomer which can be used for this invention is an addition condensation system or a condensation-polymerization system monomer. Preferably, it is an addition condensation system monomer. Specifically Styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-phenylstyrene, p-KURORU styrene, 3,4-dichloro styrene, p-ethylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, Styrene and its derivatives, such as p-n-dodecylstyrene; Ethylene, Ethylene unsaturation monoolefins, such as propylene, butylene, and isobutylene; Butadiene, Unsaturation polyenes, such as isoprene; VCM/PVC, a vinylidene chloride, vinyl bromide, Vinyllic halide, such as iodination vinyl; Vinyl acetate, vinyl propionate, Vinyl ester, such as BENNZOE acid vinyl; Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic acid propyl, n-octyl methacrylate, methacrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic acid phenyl, dimethylaminoethyl

methacrylate, alpha-methylene fatty acid monocarboxylic acid ester species, such as diethylaminoethyl methacrylate; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic acid propyl, acrylic acid n-octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester, such as acrylic acid phenyl; Vinylmethyl ether, Vinyl ether, such as vinyl ethyl ether and vinyl isobutyl ether; Vinyl methyl ketone, Vinyl ketone; N-vinylpyrrole, such as vinyl hexyl ketone and methyliso propenyl ketone, N-vinyl compound; vinyl naphthalene, such as N-vinylcarbazole, N-vinylindole, and N-vinyl pyrrolidone; acrylic acid or methacrylic acid derivatives, such as acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, etc. can be mentioned.

[0029] Binding resin used for this invention is decided mainly from compatibility with the substituent X. For example, by a styrene system, polyester or each copolymer is mentioned by ester systems, such as polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylate, and polymethacrylate, according to acrylic, such as polystyrene and Poly alpha-methylstyrene.

[0030] As for an addition of azo pigment, in the case of pulverizing method, in this invention, it is preferred to carry out 3-20 mass-part addition per a polymerization nature monomer and other binding resin 100 mass parts in the case of binding resin and the polymerizing method.

[0031] As for an addition of a paints derivative, it is preferred to carry out 3-50 mass-part addition per azo pigment 100 mass part.

[0032] A publicly known polymerization initiator can be mentioned as a polymerization initiator used when manufacturing a toner by the polymerizing method in this invention. Specifically 2,2-azobisisobutyronitrile, 2, and 2-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2-azobis (2-methylbutyronitrile), 1,1-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), Dimethyl- 2,2-azobisisobutyrate, 4,4-azobis 4-cyano barrel acid, Azo compounds, such as 2,2-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); Benzoyl peroxide, Peroxides, such as methyl ethyl ketone peroxide; nucleophilic reagents, such as an alkaline metal, metal hydroxide, and a Grignard reagent, proton acid, halogenation metal, a stable carbonium ion, etc. are mentioned. Concentration of a polymerization initiator has preferred 0.1 - 20 mass % to a polymerization nature monomer, and is 0.1 to 10 mass % more preferably.

[0033] A publicly known chain transfer agent can be mentioned as a chain transfer agent used when manufacturing a toner by the polymerizing method.

[0034] Furthermore by this invention, an additive agent of a toner as shown below for the purpose of various characteristic grants can also be used.

[0035] In order to stabilize the frictional electrification characteristic of a toner, particle toner may be made to contain a charge controlling agent. In this case, a charge controlling agent which is stabilized and can maintain electrification quantity with it is preferred. [ quick and electrification speed of a toner and ] [ constant ] When using the polymerizing method for production of particle toner, especially a charge controlling agent without polymerization inhibition nature is preferred. As a negative system controlling agent, specifically Salicylic acid, alkyl salicylic acid, Metallic compounds, such as dialkyl salicylic acid, naphthoic acid, and Daika Lebon acid; a polymers type compound, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, a curry KUSUA lane, etc. which have sulfonic acid and carboxylic acid in a side chain are preferred. As a positive system controlling agent, a polymers type compound, a guanidine compound, an imidazole compound, etc. which have quarternary ammonium salt and this quarternary ammonium salt in a side chain are preferred. If these charge controlling agents are pulverizing method and they are binding resin and the polymerizing method, it is preferred that 0.5 thru/or 10 mass parts add to other binding resin 100 mass parts added a polymerization nature monomer and if needed.

[0036] As a fluid grant agent, metallic oxides (silicon oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, etc.) are used suitably. As for these, what performed hydrophobing processing is more preferred. As abrasive soap, metallic oxides (strontium titanate, cerium oxide, an aluminum oxide, magnesium oxide, chrome oxide, etc.), nitrides (silicon nitride etc.), carbide, and metal salt (silicon carbide etc.) (calcium sulfate, barium sulfate, calcium carbonate, etc.) are used suitably. As lubricant, fluoro resin powder (vinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, etc.) and fatty acid metal salt (zinc stearate, calcium stearate, etc.) are used suitably. As electrification controllable



particles, metallic oxides (tin oxide, titanium oxide, a zinc oxide, silicon oxide, an aluminum oxide, etc.), carbon black, etc. are used suitably.

[0037]these additive agents receive particle toner 100 mass part -- 0.1 thru/or \*\*\*\*\* for 10 mass parts -- 0.1 thru/or 5 mass parts are used preferably. These additive agents may be used alone and may use plurality together.

[0038]A toner of this invention can also be used as a one component system developer, and it can mix with a career and it can also be used as a binary system developer.

[0039]Various kinds of measuring methods used by this invention are explained collectively below.

[0040]Molecular weight distribution of a resinous principle concerning <molecular-weight-distribution> this invention was measured by the following measuring condition using a GPC measuring device (HLC-8120GPC, TOSOH CORP. make).

column: -- 2 ream temperature [ of TSKgelHM-M (6.0 mm phix15 cm) ]: -- 40 \*\* rate-of-flow: -- 0.6 ml/min detector: -- RI sample concentration: -- 0.1% of sample -- 10microl [0041]After putting a sample of a measuring object in a tetrahydrofuran (THF) and neglecting it for several hours, sample preparation is fully shaken (until a coalescence object of a sample is lost), and is performed by settling for further 12 hours. And let what passed a sample processing filter (pore size 0.45micrometer) be a GPC test sample. A molecular weight calibration curve created by a monodisperse polystyrene standard sample is used for an analytical curve.

[0042]It mixes so that it may become a suitable mixed amount (two to 15 mass %), when developer-izing a <measuring method of amount of frictional electrifications> toner, and a career, and it mixes for 180 seconds by a TABURA mixer. This mixed powder (developer) is put into the metal containers which equipped a pars basilaris ossis occipitalis with a conductive screen of 635 meshes, it draws in with a suction machine, and the amount of frictional electrifications is calculated from potential accumulated in a capacitor connected to weight differences and a container before and behind suction. Under the present circumstances, suction force is set to 250mmHg. By this method, the amount of frictional electrifications is computed using a following formula.

[0043]

$$Q(\mu C/g) = (CxV)/(W_1 - W_2)$$

mass C: after mass  $W_2$ :suction before  $W_1$ :suction -- capacity V: of a capacitor -- potential

accumulated in a capacitor [0044]0.1-5 ml of surface-active agents (alkylbenzene sulfonates) are added to 100-150 ml of <toner particle diameter measurement> electrolytic solutions, and 2-20 mg of test portions are added to this. The distributed processing of the electrolysis solution suspended in a sample shall be carried out for 1 to 3 minutes with an ultrasonic dispersion machine, 2-40-micrometer particle size distribution etc. shall be measured on the basis of volume using a 100-micrometer aperture by a Coulter counter multi-sizer, and number average particle diameters and a weight average particle size shall be computed.

[0045]

[Example]Although this invention is explained with an example below, this invention is not limited to these. All the parts used in an example show a mass part.

[0046](Example 1)

The styrene derivative of azo pigment (C. I. pigment yellow 17) was compounded by the method shown below in <the example 1 of manufacture of a paints derivative>.

[0047](1) 8.6 g and 150 ml of benzene were taught to the reaction vessel of 300 ml of demethylation of the C.I. pigment yellow 17, and it was made to carry out heating flowing back of 10.0 g of paints (C. I. pigment yellow 17), and the  $AlBr_3$  for 30 hours. Reaction mixture was opened into ice water and the precipitated crystal was filtered. The ammonia solution washed the crystal, rinsing desiccation was carried out, and the 9.4-g orange crystal B was obtained. When IR analysis of the obtained crystal was conducted, absorption of the OH radical was seen and it was checked that demethylation is progressing. [0048](2) 4.0 g of styrene / acrylic acid copolymers (copolymerization ratio: 7/3,  $M_n=5700$ ,  $M_w=7400$ ), 40 ml of toluene, and 12 ml of thionyl chlorides were taught to the addition reaction reaction vessel of styrene/acrylic acid

copolymer, subsequently 0.2 ml of pyridine was dropped, and flowing back was performed for 10 hours. The reactant was condensed by the evaporator and the polymer C formed into acid chloride matter was obtained.

[0049]Subsequently, after teaching 4.0 g, 80 ml of nitrobenzene, and 8.0 g of aluminium chlorides to the reaction vessel and agitating the above-mentioned crystal B at a room temperature for 4 hours, the above-mentioned polymer C 25.0g was added, and it agitated at the room temperature for 6 hours. After diluting a reactant with THF 100ml, it was dropped into 2 l. of methanol, and reprecipitation refining was performed. Furthermore, washing filtration was repeated with methanol, reduced pressure drying was performed at the room temperature for 12 hours, and the target paints derivative A was obtained.

[0050]Except changing the <example 2 of manufacture of paints derivative> C.I. pigment yellow 17 into the C.I. pigment yellow 74, it compounded like the example 1 of manufacture of a paints derivative, and the paints derivative B was obtained.

[0051]60 copies of <manufacture of resin (1)> styrene, 25 copies of n-butyl acrylate, 15 copies of maleic acid monobutyl, 0.5 copy of divinylbenzene, and 1.2 copies of benzoyl peroxide are mixed, and the solution 1 is produced, and let what dissolved 0.12 copy of polyvinyl alcohol partial saponification thing in 170 copies of water be the solution 2. Thus, the obtained solutions 1 and 2 were agitated violently and suspension dispersion liquid were adjusted. Next, the suspension dispersion liquid obtained above were added to the reactor which put in and carried out the nitrogen purge of 300 copies of water, and the suspension polymerization reaction was carried out with the reaction temperature of 75 \*\* for 8 hours. After ending reaction, drying desiccation was rinsed and carried out and resin (1) was obtained.

[0052]

The <example 1 of production of toner> resin (1) 6 copies of 100-copy paints derivative A four-copy monoazo yellow (C. I. pigment yellow 74) chromium complex (charge controlling agent) Four copies [0053]After mixing the above-mentioned material well with a blender, it kneaded with the 2 axis extruding kneading machine set up at 150 \*\*. After cooling the obtained kneaded material and carrying out coarse grinding in a cutter mill, the pulverizing powder obtained by pulverizing using the pulverizing mill using a jet stream was classified with the fixed wall type pneumatic elutriation machine, and classification powder was produced. Using the hyperfractionation classifier (Nittetsu Mining elbow jet classifier) which used the Coanda effect for the classification powder obtained above, classification removal of superfines and the coarse powder was carried out strictly simultaneously, and the resin pulverized coal of the yellow color was obtained.

[0054]When the particle diameter of the toner <evaluation of the produced toner> Obtained was measured with the Coulter counter, it had a weight mean diameter of 7.8 micrometers. When the section of particle toner was observed with the transmission electron microscope (TEM) by dyeing ultrathin sectioning, it was checked that micro-disperse of the paints particle (about 50 nm - 70 nm) is uniformly carried out to the polyester resin layer.

[0055]The specific surface area by a BET adsorption method carried out externally adding of 0.8 copy of hydrophobic silica which is 200m<sup>2</sup>/g to 100 copies of obtained toners. 93 copies of ferrite carriers with a particle diameter of 45 micrometers which carried out surface coating with the styrene methyl methacrylate copolymer were mixed to seven copies of this toner, and it was considered as the developer.

[0056]When electrification quantity was measured for the obtained developer 0.1g by the blowing off method, it was -20.5microC/g. Picture \*\*\*\* was performed using the Canon full color copying machine CLC-500 modified machine using this developer. The developing condition was performed by the development contrast 300V under the environment of the temperature of 25 \*\* / 60% of humidity RH. The acquired picture was suitable also for the amount of toner \*\*\*\*, and was high, the reproducibility of the small-gage wire was also good, and the quality picture was acquired. [ of concentration ] When this evaluation was performed also with low-humidity/temperature (15 \*\*/15%) and high-humidity/temperature (30 \*\*/75%), it turned out that all do not have generating of fogging, either and the electrifying characteristic with a good toner which also has few concentration changes is shown. When picture \*\*\*\* was performed like

the OHP sheet and having been projected in OHP, the projection picture of the high yellow color of transparency was obtained.

[0057]

(Example 2)

The <example 1 of production of paints paste> styrene monomer After pre mixing well 20 copies of 340-copy paints derivative A four-copy monoazo yellow (C. I. pigment yellow 74) in a container, it distributed by the bead mill for about 5 hours, keeping it at 20 \*\* or less, and the pigment dispersion paste a was produced. After having used the wire bar, applying the obtained pigment dispersion paste a uniformly on the glass plate and air-drying it, when a gloss value is measured, it is 107, and good smooth nature was shown. When SEM observation of what was applied to Mr. aluminum foil top \*\*\*\* was carried out, particle diameter is about 50 nm - 100 nm, and it turned out that paints are distributed uniformly finely.

[0058]After feeding 450 copies of 0.1 M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution into 710 copies of <example 2 of production of toner> ion exchange water and warming at 60 \*\*, it agitated at 11000 rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). 70 copies of 1.0 M- $\text{CaCl}_2$  solution was gradually added to this, and the carrier fluid object containing  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was acquired.

It is KISHIRU acrylate to pigment dispersion paste a 182-copy 2-ethyl. 60 copies of 30-copy paraffin wax (m. p.75 \*\*) styrene methacrylic acid-methyl methacrylate copolymer Five-copy di-tert-butylsalicylic acid metallic compounds Three copies of these are warmed at 60 \*\*, It dissolved and distributed and was considered as the monomeric mixture. Holding at 60 more \*\*, ten copies of initiator 2,2'-azobisisobutyronitriles were added, it dissolved, and the monomer composition was prepared.

[0059]The above-mentioned monomer composition was thrown into the carrier fluid prepared in 2 liter flasks of said homomixer. At 60 \*\*, it agitated for 20 minutes at 10000 rpm using TK homomixer made into a nitrogen atmosphere, and the monomer composition was corned. After making it react at 60 \*\* for 3 hours, agitating by a paddle impeller after that, it was made to polymerize at 80 \*\* for 10 hours. The resultant was cooled after the end of a polymerization reaction, chloride was added,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was dissolved, and polymerization toner was obtained by carrying out filtration / rinsing desiccation.

[0060]When the particle diameter of the toner <evaluation of the produced toner> Obtained was measured with the Coulter counter, it had a weight mean diameter of 7.6 micrometers. Paints particles were not observed when the toner surface was observed under the electronic scanning type microscope (SEM). When the section of particles was observed with the transmission electron microscope (TEM) by dyeing ultrathin sectioning like Example 1, it is divided into the central part which makes a wax with a subject the layer part which makes a styrene acrylic resin a subject, and capsule structure was checked. It was checked that micro-disperse of the paints particle (about 50 nm - 100 nm) is uniformly carried out to the styrene acrylic resin layer.

[0061]When electrification quantity was measured for the developer 0.1g obtained by producing a developer like Example 1 like Example 1 by the blowing off method, it was -16.9microC/g. Picture \*\*\*\* was performed like Example 1 using the Canon full color copying machine CLC-500 modified machine using this developer. The developing condition was performed by the development contrast 300V under the environment of the temperature of 25 \*\* / 60% of humidity RH. The acquired picture was suitable also for the amount of toner \*\*\*\*, and was high, the reproducibility of the small-gage wire was also good, and the quality picture was acquired.

[ of concentration ] When this evaluation was performed also with low-humidity/temperature (15 \*\*/15%) and high-humidity/temperature (30 \*\*/75%), it turned out that all do not have generating of fogging, either and the electrifying characteristic with a good toner which also has few concentration changes is shown. When picture \*\*\*\* was performed like the OHP sheet and having been projected in OHP, the projection picture of the high yellow color of transparency was obtained.

[0062]

(Example 3)

The <example 2 of production of paints paste> styrene monomer 320 copy n-butyl acrylate After pre mixing well 20 copies of 80-copy paints derivative B four-copy Diarylide Yellow (C. I. pigment yellow 17) in a container, It distributed by the bead mill for about 5 hours, keeping it at 20 \*\* or less, and the pigment dispersion paste b was produced.

[0063]After having used the wire bar, applying the obtained pigment dispersion paste b uniformly on the glass plate and air-drying it, when a gloss value is measured, it is 110, and good smooth nature was shown. When SEM observation of what was applied to Mr. aluminum foil top \*\*\*\* was carried out, particle diameter is about 60 nm - 80 nm, and it turned out that paints are distributed uniformly finely.

[0064]The carrier fluid object which contains  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  like the example 2 of production of the <example 3 of production of toner> toner was acquired.

60 copies of pigment dispersion paste b 212-copy paraffin wax (m. p.75 \*\*) styrene methacrylic acid copolymer (95:5, Mw50,000) Five-copy di-tert-butylsalicylic acid metallic compounds Three copies of these were warmed at 60 \*\*, and it dissolved and distributed, and was considered as the monomeric mixture. Holding at 60 more \*\*, the initiator 2 and ten copies of 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) were added, it dissolved, and the monomer composition was prepared.

[0065]The above-mentioned monomer composition was thrown into the carrier fluid prepared in 2 liter flasks of said homomixer. At 60 \*\*, it agitated for 20 minutes at 10000 rpm using TK homomixer made into a nitrogen atmosphere, and the monomer composition was corned. After making it react at 60 \*\* for 1 hour, agitating by a paddle impeller after that, it was made to react at 80 \*\* for 12 hours. The resultant was cooled after the end of a polymerization reaction, chloride was added,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was dissolved, and polymerization toner was obtained by carrying out filtration / rinsing desiccation.

[0066]When the particle diameter of the toner <evaluation of the produced toner> Obtained was measured with the Coulter counter, it had a weight mean diameter of 8.5 micrometers. When the toner surface was observed by SEM like Example 2, paints particles were not observed like Example 2. When the section of particles was observed by TEM like Example 2, the same capsule structure as Example 2 was checked, and it was checked that micro-disperse of the paints particle (about 60 nm - 100 nm) is uniformly carried out to the styrene acrylic resin layer.

[0067]When the developer was produced like Example 1, electrification quantity was - 21.2microC/g. The same picture \*\*\*\* as Example 1 was performed using the Canon full color copying machine CLC-500 modified machine using this developer. The acquired picture was suitable also for the amount of toner \*\*\*\*, and was high, the reproducibility of the small-gage wire was also good, and the quality picture was acquired. [ of concentration ] When this evaluation was performed also with low-humidity/temperature (15 \*\*/15%) and high-humidity/temperature (30 \*\*/75%), it turned out that all do not have generating of fogging, either and the electrifying characteristic with a good toner which also has few concentration changes is shown. When picture \*\*\*\* was performed like the OHP sheet and having been projected in OHP, the projection picture of the high Ye Rhoda color of transparency was obtained.

[0068]

(Comparative example 1)

The <example 3 of production of paints paste> styrene monomer 320 copy n-butyl acrylate After pre mixing well 20 copies of 80-copy Diarylide Yellow (C. I. pigment yellow 17) in a container, It distributed by the bead mill for about 5 hours, keeping it at 20 \*\* or less, and the pigment dispersion paste c was produced.

[0069]When the obtained pigment dispersion paste c was applied like Example 2 on the glass plate and the gloss value was measured, it was set to 68 and smooth nature was not obtained. When SEM observation of what was applied on aluminum foil like Example 2 was carried out, many about 200-nm coarse grain was seen, and dispersion of particle diameter in the particle size distribution by condensation of paints was remarkable.

[0070]The carrier fluid object which contains  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  like the example 2 of production of the <example 4 of production of toner> toner was acquired.

60 copies of pigment dispersion paste c 212-copy paraffin wax (m. p.75 \*\*) styrene methacrylic

acid copolymer (95:5, Mw50,000) Five-copy di-tert-butylsalicylic acid metallic compounds Three copies of these were warmed at 60 \*\*, and it dissolved and distributed, and was considered as the monomeric mixture. The initiator was added still like Example 2 and polymerization toner was obtained through a granulation and a polymerization, washing, and desiccation.

[0071]When the particle diameter of the toner <evaluation of the produced toner> Obtained was measured with the Coulter counter, it had a weight mean diameter of 8.2 micrometers. When the toner surface was observed by SEM like Example 2, paints particles were not observed like Example 2. When the section of particles was observed by TEM like Example 2, the same capsule structure as Example 2 was checked, and the paints particle (100 nm - 200 nm) was distributed by the styrene acrylic resin layer. It was observed that many paints particles have deposited on the interface of a wax and styrene acrylic resin.

[0072]When the developer was produced like Example 1, electrification quantity was - 22.0microC/g. The same picture \*\*\*\* as Example 21 was performed using the Canon full color copying machine CLC-500 modified machine using this developer. The amount of toner \*\*\*\* was also suitable for the acquired picture, and the reproducibility of the small-gage wire was also good, and when it carries out also under low-humidity/temperature (15 \*\*/15%) and high-humidity/temperature (30 \*\*/75%) environment, all do not have generating of fogging, either, and it turned out that the electrifying characteristic with a good toner is shown. However, when picture \*\*\*\* was performed like the OHP sheet and having been projected in OHP, it became a projection picture which is slightly inferior to transparency compared with Example 3, and, as for about three example, chroma saturation was not obtained, either.

[0073]

(Comparative example 2)

The <example 5 of production of toner> resin (1) 6 copies of 100-copy monoazo yellow (C. I. pigment yellow 74) chromium complex (charge controlling agent) Kneading, grinding, and a classification were performed for the four-copy above-mentioned material like the example 1 of toner production, and the resin pulverized coal of the yellow color was obtained.

[0074]When the particle diameter of the toner <evaluation of the produced toner> Obtained was measured with the Coulter counter, it had a weight mean diameter of 7.7 micrometers. When the section of particles was observed by TEM like Example 1, it turned out that the paints particle (about 55 nm - 180 nm) exists with some condensation a little at the styrene n-butyl methacrylate resin layer.

[0075]When the developer was produced like Example 1, electrification quantity was - 15.7microC/g. When picture \*\*\*\* to the OHP sheet top was carried out like Example 1 using the Canon full color copying machine CLC-500 modified machine using this developer, the projection picture of the yellow color which is slightly inferior to transparency compared with Example 1 was obtained.

[0076]

[Effect of the Invention]In this invention, micro-disperse of the paints can be carried out into a toner, and the toner excellent in tinting strength and transparency can be provided, and especially, in the polymerization toner of a drainage system, there is no float broth of colorant in a toner surface, and it becomes possible to provide the toner excellent in electrostatic property or environmental stability.

---

[Translation done.]